

전도성 고분자 나노구조체 기반 전극 재료

Nanostructured Conducting Polymers Based Electrode Materials

김유경¹ · 노선명¹ · 윤현석^{1,2} | Yukyung Kim¹ · Seonmyeong Noh¹ · Hyeonseok Yoon^{1,2}

¹Department of Polymer Engineering, Graduate School, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

²School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea
E-mail: hyoon@chonnam.ac.kr

1. 서론

수 십 년 전부터 전세계적으로 수많은 연구자들이 나노미터 스케일에서 재료의 특정 구조를 제어하는 것에 대한 연구를 꾸준히 진행해왔다. 나노구조체는 비표면적이 우수하고, 벌크(bulk)한 크기에서는 관찰되지 않은, 독특한 물성들을 바탕으로 다양한 응용분야에 적용되고 있다. 작은 크기의 높은 비표면적을 갖는 나노구조체는 에너지 저장 및 변환 장치에 적용 시, 다양한 성능 향상을 기대할 수 있다. 예를 들면, 에너지 밀도(energy density), 출력 밀도(power density) 및 cycling 안정성 향상이 가능하며, 이 때문에 다양한 나노구조체를 에너지 관련 분야에 접목시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적으로 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)는 전기적 에너지를 저장하기 위해서 전극과 전해질 사이에서 비패러데이(non-faradaic) 또는 패러데이(faradaic) 충·방전 반응을 기반으로 하는 에너지 저장장치이다. 이들은 이온을 흡착하고 레독스(redox) 반응을 통해 전기적 에너지를 전극에 저장한다.^{1,2} 전기화학 커패시터의 종류는 electric double-layer capacitors (EDLCs), pseudocapacitors, 및 hybrid capacitors로 구분할 수 있고, 구성은 크게 전극 물질, 전해질, 분리막, 바인더(binder)로 이뤄진다. 전극 물질의 성능은 비표면적(specific surface area), 표면 작용기(surface functionality), 공극률(porosity), 전기 전도도(electrical conductivity) 등의 주요 변수들에 의해 결정된다. 대표적인 전극 물질은 금속(산화물), 탄소 소재 및 전도성 고분자를 포함한다. 특히 전도성 고분자는 전기전도성과 가역적인 산화/환원 반응과 같은 특징을 바탕으로 전극 물질 적용을 위한 연구가 활발히 진행되어 왔고, 독특한 광학적 성질

Author



김유경

2007 전남대학교 응용화학공학부 (학사)
2011 전남대학교 고분자공학과 (석사)
2012-현재 전남대학교 고분자공학과 (박사과정)



노선명

2015 전남대학교 응용화학공학부 (학사)
2015-현재 전남대학교 고분자공학과 (석사과정)



윤현석

2002 한양대학교 응용화학공학부 (학사)
2004 서울대학교 응용화학부 (석사)
2008 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2010 MIT 화학공학과 (박사후연구원)
2010-현재 전남대학교 고분자융합소재공학부 (교수)

표 1. 전도성 고분자 합성방법의 장단점¹⁾

합성방법	장점	단점
Solid template approach	• 다양한 전도성 고분자에 폭넓게 적용 가능 • 정밀한 크기 및 형태 제어 가능	• 고가(high-cost)의 템플레이트 • 템플레이트 제거과정에 있어서의 어려움
Molecular template approach	• 비교적 간단한 합성 과정 • 최적화 조건 하에서 대량생산 가능	• 균일한 크기 및 형태 제어의 어려움
Template-free approach	• 자가조립 등을 활용한 간단한 합성 과정	• 일부 전구체에 제한적으로 적용 가능 • 크기 및 형태 제어의 범위가 제한됨
Electro-spinning	• 나노섬유의 연속적인 생산 가능	• 용액 또는 멜트(melts) 형태에 적용 가능
Nano-imprinting	• 고해상도(high resolution) 및 고생산성(high throughput)	• 고가의 마이크로 몰드(mold) • 접촉식 공정

그리고 생체적합성까지 갖고 있어 센서, 디스플레이와 같은 응용분야에서도 많은 관심이 집중되고 있다.³ 전도성 고분자의 구조적 유연성은 플렉서블(flexible) 또는 웨어러블(wearable) 디바이스 폼팩터(form factor)에 적용 가능한 유기 전도성 소재라는 점 또한 매우 중요한 의미를 갖는다.⁴

전도성 고분자는 Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan Heeger 교수가 요오드 도핑에 의한 폴리아세틸렌(polyacetylene)의 전도도 증가를 발견한 후, 2000년에 노벨화학상 수상을 통해 재조명되었고, 지금까지 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁵ 현재 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 전도성 고분자로는 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리피롤(polypyrrole, PPy), 폴리싸이오펜(polythiophene, PT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 등이 있다.⁶ 그러나 불행히도 전도성 고분자는 범용 용매에는 용해되지 않고, 열적으로도 가공이 어렵다는 단점을 갖고 있으며, 이들은 전도성 고분자의 폭넓은 응용을 방해하는 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있다. 따라서 중합 과정에서 최종 응용 분야를 고려한 제어된 크기 및 모양의 전도성 고분자를 직접적으로 제조하기 위한 노력이 필수적이다. 고분자는 일반적으로 나노미터 스케일에서 금속, 세라믹에 비해 매우 불안정하다. 그럼에도 불구하고, 이를 극복하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다.⁷ 본 총설에서는 현재 전도성 고분자를 기반으로 한 나노구조체 전극 물질들에 대한 주요 연구 결과를 소개하고, 이들의 구조적, 전기화학적 특성들에 대해 주로 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 전도성 고분자의 전기 전도도 메커니즘 및 제조 방법

전도성 고분자는 반도체에서 도체에 이르는 전기적 물성을 나타낼 수 있고, 이와 같은 전도성 고분자의 전기적 특성은 물리학적 관점에서 밴드갭(band gap) 이론을 통해 설명이 가능하다. 즉, conduction band 또는 highest occupied molecular orbital(HOMO)와 valence band 또는 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) 사이의 에너지 차이

에 따라 전기적 물성이 달라진다. 일반적으로 전도성 고분자는 도핑(doping)을 통해 전기적 물성을 향상시킨다. 외부에서 도펀트(dopant)가 고분자 내에 도입되면 전하 운반체(charge carrier)의 수가 증가하고, 일종의 전하 전달체(charge transfer complex)로서 비편재화(delocalization)된 라디칼들을 형성한다. 양이온 라디칼은 억셉터(acceptor) 도펀트에 의해 형성되고, 음이온 라디칼은 전자를 주는 도너(donor) 도펀트에 의해 형성된다. 화학적 관점에서의 라디칼은 물리적으로는 폴라론(polaron), 바이폴라론(bipolaron)이라는 개념으로 설명이 가능하다. 산화적 도핑은 바이폴라론의 생성과 밴드갭 내부에 2개의 새로운 서브밴드(sub-band)의 형성으로 인해 낮은 에너지 전이를 가능하게 한다. 폴라론과 바이폴라론은 고분자 사슬을 따라 이동한다. 따라서 전하 전달은 도약 전자(hopping electron) 뿐만 아니라 움직이는 폴라론과 바이폴라론에 의해 일어난다.⁸ 이러한 메커니즘을 갖는 전도성 고분자는 다양한 화학적 구조를 바탕으로, 우수한 전기적 물성 및 가역적 레독스 반응을 나타낼 수 있기 때문에 다양한 전기화학적 응용이 가능하다.

전도성 고분자는 레독스 반응을 통한 커패시턴스(capacitance) 제공이 가능하다. 산화가 발생하면 이온들은 고분자 사슬로 이동하여 반응하고, 반대로 환원이 발생하면 사슬에서 전해질로 전자가 이동한다. 이와 같은 레독스 반응은 전도성 고분자의 표면뿐만 아니라 소재 내부에서도 전반적으로 발생한다.⁹

나노구조를 갖는 전도성 고분자의 제조 방법은 사용하는 템플레이트의 특성에 따라 solid template approach, molecular template approach 및 template free approach로 나눌 수 있고, 그 외에 nanolithography, electrospinning 등의 방법들이 활용되고 있다.^{10,11} 표 1은 이와 같은 제조 방법들의 장단점을 요약한다. 제조 방법 각각의 장단점 때문에 원하는 구조 및 물성을 갖는 전도성 고분자를 제조하기 위해서는 먼저 알맞은 제조방법 선택이 매우 중요하다. 이처럼 제조된 전도성 고분자 또는 다른 기능성 물질이 포함된 전도성 고분자 기반 하이브리드 복합체들을 전극소재로 사용하였을 때, 각각의 특성들에 대해 알아보하고자 한다.

2.2 전도성 고분자 형태 및 물성 제어

대표적 전도성 고분자인 폴리아닐린은 값싼 단량체 가격, 중합의 용이함 및 우수한 전기전도성과 같은 장점 때문에 가장 활발한 연구가 진행되어 왔다. 그림 1은 일종의 molecular template approach에 의해 제조된 3가지 형태의 폴리아닐린 나노구조체에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지를 보여 준다. 안정제(stabilizer) 농도의 조절에 의해 종횡비(aspect ratio)가 다른 3가지 나노구조체, 즉 나노구(nanosphere), 나노막대(nanorod) 및 나노섬유(nanofiber)를 제조할 수 있었고, 흥미롭게도 그 나노구조체들의 종횡비는 중요 물성과 상관관계를 갖는 것으로 밝혀졌다. 구체적으로 종횡비가 다른 나노구조체는 서로 다른 oxidation/protonation level 및 결정도를 나타내었다. 나노구 < 나노막대 < 나노섬유 순으로 종횡비의 증가에 따라 결정도 및 oxidation/protonation level이 증가하였다. 전기화학적 관점에서는 동일 포텐셜(potential) 범위에서, 나노구조체의 종횡비 증가에 따라 전기화학적 커패시턴스 또한 증가하였고, 반대로 내부 입자 저항은 감소하는 것으로 밝혀졌다. 나노구조체에서 저항은 커패시턴스와 같은 전기화학적 성능에 상당한 영향을 주는 주요 인자에 해당한다.¹² 따라서 나노구조체의 정확한 형태 제어를 통해 전극의 내부 저항을 감소시키고, 이를 통한 전기화학 커패시터의 성능 향상이 가능하다.

전도성 고분자는 기상증착중합(vapor deposition

polymerization)과 solid template approach의 결합을 통해 나노스케일의 다양한 형태로 제조될 수 있다. 대표적인 사례로, 그림 2는 PEDOT으로 구성된 다차원적 나노구조체의 제조 방법을 보여준다. 먼저 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 전기방사하여 수십 나노미터 직경의 섬유를 만든 후, 압력과 온도 제어를 통해 PMMA 나노섬유 표면 상에 smooth layer, nanonodules, nanofibers와 같은 2차 구조를 성장시켰다. 추가로 PMMA를 solvent etching을 통해 제거하게 되면 최종적으로는 표면에 2차 구조를 지닌 독특한 형태의 PEDOT nanotubes를 제조할 수 있었다.¹³ 이와 같은 다차원적 나노구조체는 비표면적 증가로 인한 커패시턴스 증가뿐만 아니라, 전해질과의 보다 효과적인 상호작용을 통해 쿨롱 효율 증가 등의 전반적인 성능 향상을 기대할 수 있다.

전도성 고분자의 기계적 물성 및 가공성을 증가시키기 위해서 지지체(support)를 이용할 수 있다. 대표적인 예로, 셀룰로오스(cellulose)는 자연계에서 가장 많이 존재하는 고분자 중의 하나로 구조적으로 기계적 물성이 우수하고, 높은 비표면적을 갖기 때문에, 지지체로서 많은 관심을 받고 있다. 셀룰로오스는 하이드록실기(hydroxyl group)를 포함한 환형 구조를 갖는 선형고분자이다. 이 구조에서 하이드록실기는 개시제인 ferric 이온과 이온-쌍극자 상호작용을 통해 결합된 형태로, 기상의 피롤(pyrrole) 단량체가 셀룰로오스 내부 및 표면에서 효과적인 중합이 가능하도록 한다. 그 결과, 그

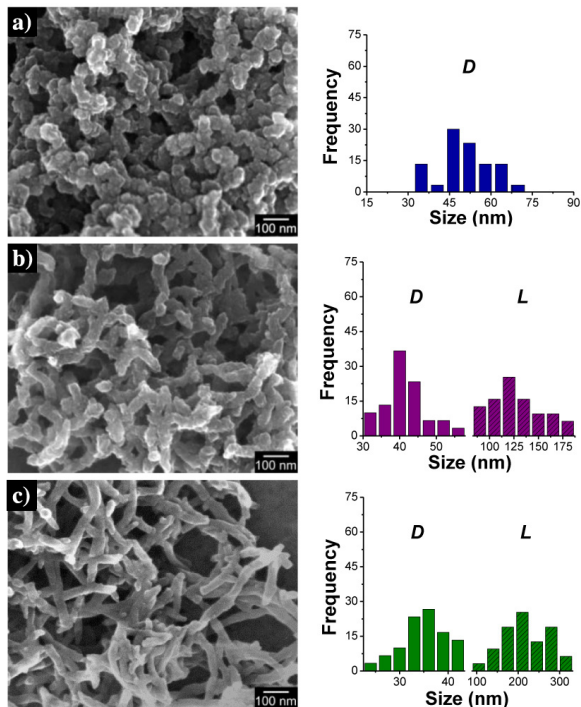


그림 1. 세가지 다른 종횡비를 갖는 폴리아닐린 나노구조체의 SEM이미지와 해당 나노구조체의 직경과 길이 분포를 보여주는 히스토그램 (D, 직경; L, 길이): (a) 나노구, (b) 나노막대, (c) 나노섬유.¹² Reproduced with permission of ACS Nano, Copyright (2012) American Chemical Society.

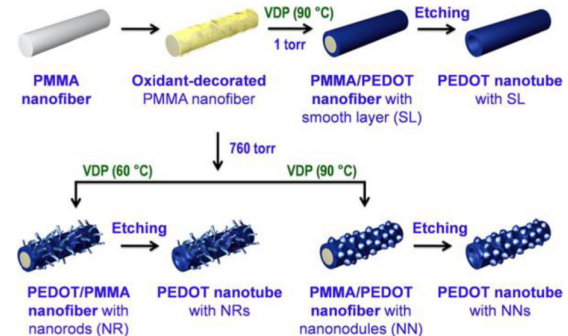


그림 2. 표면 2차구조를 갖는 PEDOT 나노구조체 합성방법: 템플레이트로서 PMMA 나노섬유를 사용하였고, 주요 변수로서 압력과 온도를 제어하였다.¹³ Reproduced with permission of Chem, Mater, Copyright (2012) American Chemical Society.

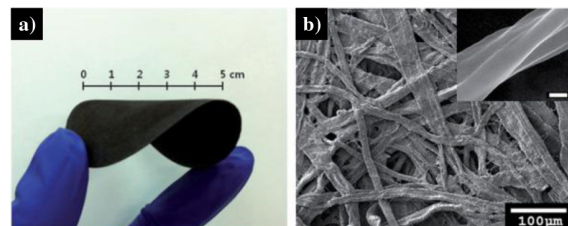


그림 3. (a) 유연한 종이 형태의 대면적 폴리피롤/셀룰로오스 복합체 사진. (b) 폴리피롤/셀룰로오스 복합체의 SEM이미지(inset scale bar: 200 nm).¹⁴ Reproduced with permission of Analyst, Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry.

림 3과 같이 셀룰로오스 구조체 위에 나노스케일의 feature size를 지닌 박막의 폴리피롤이 코팅된 유연한 종이 형태의 폴리피롤 나노구조체를 대면적으로 제조할 수 있었다. 이와 같은 접근법은 기존 전도성 고분자의 문제점인 낮은 가공성을 해결할 수 있다. 또한 결과적으로 얻어진 폴리피롤/셀룰로오스 복합체는 전기적 물성 뿐만 아니라 유연성 증가 등의 기계적 물성 향상 구현이 가능하였다. 추가적으로 금속과 같은 기능성 물질을 구조체에 도입할 경우, 화학적, 전기적 성질이 달라지기 때문에, 에너지 관련 전극 물질뿐만 아니라 센싱(sensing) 물질로도 사용이 가능하다.¹⁴

앞에서 언급된 기상증착중합에서는 다양한 중합 kinetics 변수 및 이종(heterogeneous)의 화학물질 도입을 통해 전도성 고분자의 중합 메커니즘 제어가 가능하고, 이를 통해 최종적으로 얻어지는 전도성 고분자의 미세구조 및 물성 제어가 가능하다. 주목할만한 사례로 그림 4에서는 기상증착중합에서 공증기(co-vapor) 사용을 통해 얻어진 폴리피롤/셀룰로오스 복합체의 표면 미세구조를 보여준다. 중합과정에서 도입된 공증기의 종류에 따라 중합 산물의 표면에서는 다른 형

태의 미세구조가 관찰되었고, 전기화학적 물성 또한 달라지는 것으로 조사되었다. 구체적으로 황산 전해질에서 사용된 공증기에 따라 에탄올 < 메탄올 < 벤젠 < 톨루엔 < none < hexan < 물 순서로 커패시턴스는 증가하였다. 전기 전도도 또한 공증기에 의해 영향을 받았다. 대표적으로 알코올 공증기는 전기전도성을 향상시켜주는 것으로 조사되었다.¹⁵ 이와 같이, 간단하게 공증기를 도입함으로써 최종적으로 얻어지는 전도성 고분자의 미세구조 및 주요 물성을 제어하여, 나노구조체 기반 전극 물질 제조에 대한 하나의 효율적인 방법론을 제시한 것으로 평가된다.

전도성 고분자를 전기 전도성을 갖는 3차원적 미세기공구조를 지닌 겔(hydrogel)로 만들어 에너지 저장장치 소재의 전극물질로 활용하기 위한 연구 또한 꾸준히 진행되어 왔다. 그림 5는 폴리피롤 하이드로겔이 탈수된 형태의 이미지를 보여준다. 폴리피롤 하이드로겔은 피트산(phytic acid)을 가교제로 이용하여 물/유기용매 계면에서 간단한 합성을 거쳐 제조되었다. 이 구조체는 유연하기 때문에 굽힘(bending)이나 접힘(folding) 특성이 좋고, 기공 크기의 제어가 가능하며,

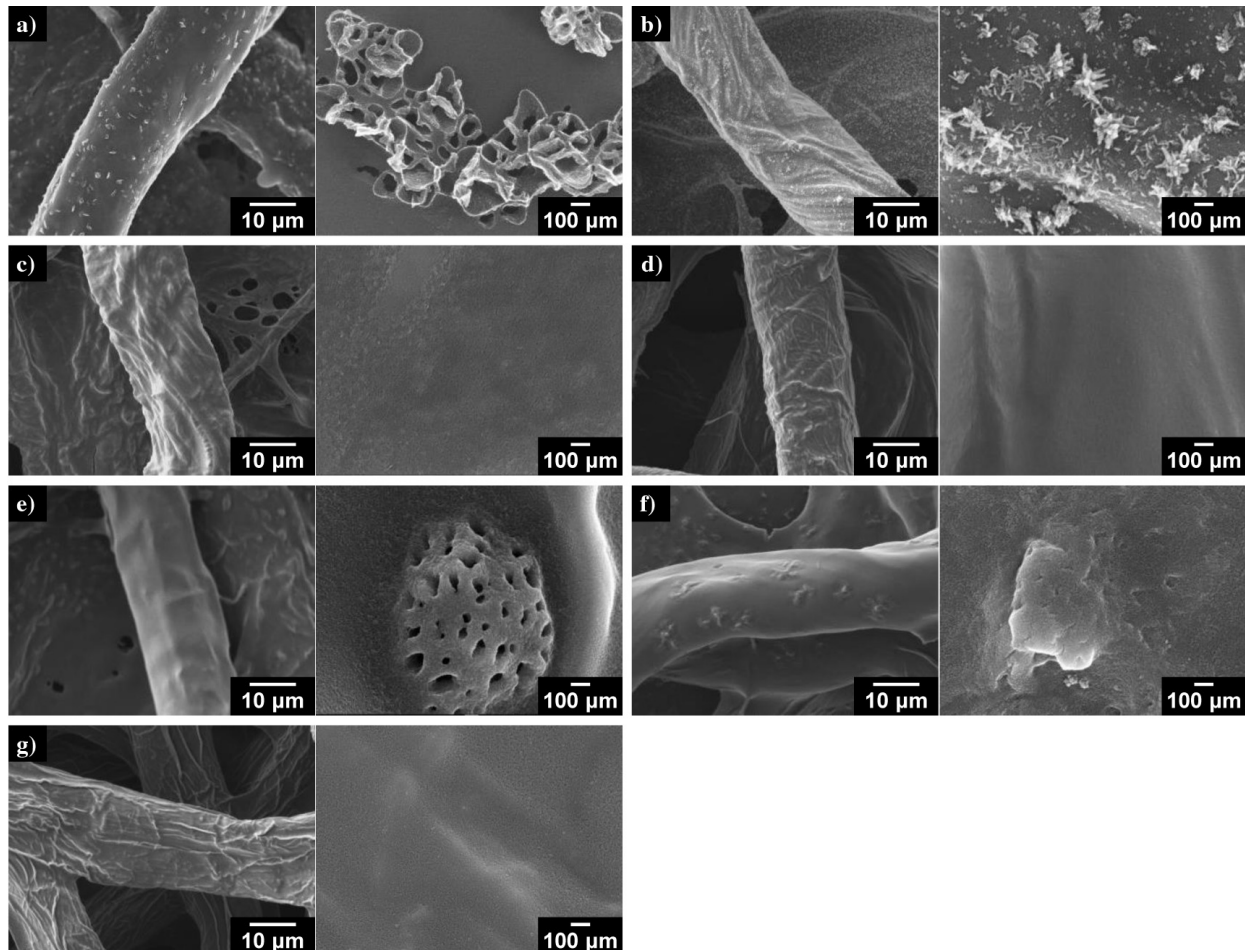


그림 4. 다양한 종류의 공증기를 이용해 제조된 폴리피롤/셀룰로오스 복합체 구조의 SEM 이미지: (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 물, (d) 헥산, (e) 톨루엔, (f) 벤젠, 및 (g) none (왼쪽: 고배율, 오른쪽: 저배율).¹⁵ Reproduced with permission of *Sci. Rep.*, Copyright (2015) Nature Publishing Group.

우수한 전도성을 나타낸다. 또한 carbon cloth 또는 carbon fibers에 우수한 접착력을 보임으로써, 탄소 기반 전극 제조 또는 기능성 탄소 복합소재 제조 등에 있어서 장점을 갖는다. 특히 3차원 계층적 미세기공 구조는 전기화학 반응 과정에서 전하와 이온의 이동을 원활하게 함으로써, 전극 물질로 사용했을 시, 최대 380 F g^{-1} 의 커패시턴스를 나타내었다.¹⁶ 이와 같은 장점으로 인해, 전도성 고분자 하이드로겔은 플렉서블 전극 물질로서 많은 주목을 받고 있다.

2.3 금속-전도성 고분자 하이브리드 나노구조체

전이금속산화물(transition metal oxide)은 전도성 고분자와 유사하게 산화/환원 반응을 통해 pseudocapacitance를 나타낸다. Ruthenium oxide, manganese oxide, nickel oxide, cobalt oxide, vanadium oxide와 같은 전이금속산화물은 다수의 valence state를 갖는 금속산화물로 가공이 쉽고, 높은 에너지 밀도와 빠른 레독스 반응을 하기 때문에 pseudocapacitance 전극물질로 적합하다.^{17,18} 그러나 전기 전도성이 낮다는 단점이 있기 때문에 일반적으로 탄소, 전도

성 고분자와 같은 전도도가 높은 물질과 함께 사용한다.

그림 6은 전도성 고분자인 폴리아닐린과 전이금속산화물인 $\alpha\text{-MnO}_2$ 나노튜브(MNTs)의 나노하이브리드 복합체의 전자현미경 이미지를 보여준다. MnO_2 는 경제적이고 친환경적이며 뛰어난 산화/환원 활성도를 갖는 물질이다. 여기서는 MNTs를 산화제로 사용하여 추가적인 산화제 사용 없이 아닐린 단량체를 중합하였다. 그 결과, 전도성을 갖는 폴리아닐린 매트릭스 내부에 MnO_2 가 형성된 구조의 하이브리드가 제조되었고, 이 때문에 산(acidic) 전해질에서도 MnO_2 의 심각한 손실(leaching) 없이 안정적인 전기화학적 응용이 가능하다.¹⁹ 이 구조체에서 폴리아닐린은 MNTs의 분산으로 인해 높은 비표면적을 제공하고, 산화/환원 반응을 위한 넓은 유효 표면적을 제공한다. MNTs는 단단한 지지체 역할을 하고, 폴리아닐린 내부로 전하 이동을 수월하게 하여, 기존보다 향상된 전하 교환(charge exchange)효율과 산화/환원 반응 동안의 높은 안정성을 제공한다.

그 외에도 다양한 종류의 전이금속산화물들을 전도성 고분자와 결합시킴으로써 기능성 하이브리드 구조체를 만들기 위한 연구들은 꾸준히 진행되어왔다. 그림 7은 내부 공동(void)을 지닌 폴리피롤 나노입자 및 그 내/외부 표면에 전이금속산화물을 증착시킨 하이브리드 나노구조체의 제조방법을 보여준다. Molecular template approach로 계면활성제인 소듐 도데실벤젠설포네이트(sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 이용하여 베시클(vesicle) 형태의 템플레이트를 만들고, 이를 이용하여 폴리피롤을 중합하였다. 결과적으로 내부 공동을 지닌 폴리피롤 나노입자를 성공적으로 수득할 수 있었다. 전이금속산화물로 망간과 니켈을 각각 화학적, 전기적인 방법으로 폴리피롤 나노입자의 내/외부 표면에 도입하였다. 망간 전구체는 폴리피롤에 의해 환원되면서 망간 금속 형태로 변환되고, 동시에 폴리피롤은 oxidation level이 증가하면서 전도성이 보다 증가하게 된다. 폴리피롤과 같은 전도성 고분자는 전기가 잘 통하기 때문에 니켈 금속은 전착법(electrochemical deposition)을 통해 용이하게 도입되었다. 전도성 고분자는 충방전 과정에서 발생 가능한 metal ion leaching을 물리적/화학적 방지로 방지할 수 있다. 즉, 일종의 나노케이징(nanocage)과 같은 역할을 수행함으로써 pseudocapacitors의 가장 큰 단점 중의 하나인 낮은 충방전 순환 안정성(charge/discharge cycling stability)을 보완할 수 있는 가능성을 제공하였다. 도입된 전이금속산화물과 함께 폴리피롤 나노케이징은 최대 390 F g^{-1} 의 높은 커패시턴스를 나타내었고, 10,000 cycle 후에도 86%의 성능을 유지하는 것으로 조사되었다.²⁰ 이와 같이 내부 공동 또는 기공을 갖는 나노구조체와 기능성 금속 물질과의 결합은 재료적/구조적 시너지 효과로 인한 성능 향상 및 독특한 물성을 갖는 구조체 제작의 가능성을 제공한다.

Vanadium oxide(V_2O_5) 또한 전극 물질로써 주목 받는

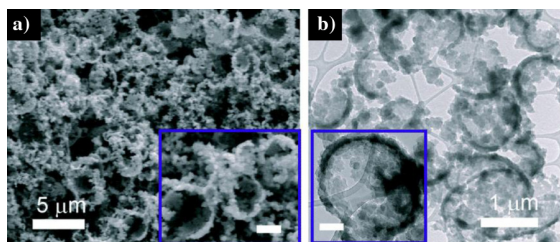


그림 5. (a) 탈수된 폴리피롤 하이드로겔의 미세구조를 보여주는 SEM 이미지 (inset scale bar: $1 \mu\text{m}$). (b) 탈수된 폴리피롤 하이드로겔의 투과전자현미경 (TEM) 이미지 (inset scale bar: 200 nm).¹⁶ Reproduced with permission of *J. Mater. Chem. A*, Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry.

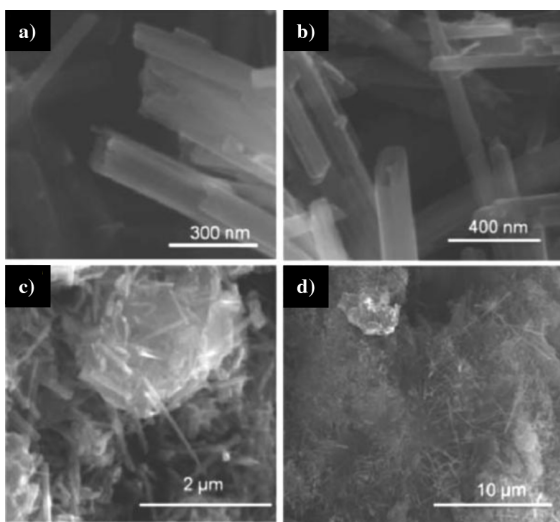


그림 6. (a,b) MNTs와 (c,d) PANI/MNTs 나노하이브리드 복합체의 SEM 이미지.¹⁹ Reproduced with permission of *J. Mater. Chem.*, Copyright (2011) The Royal Society of Chemistry.

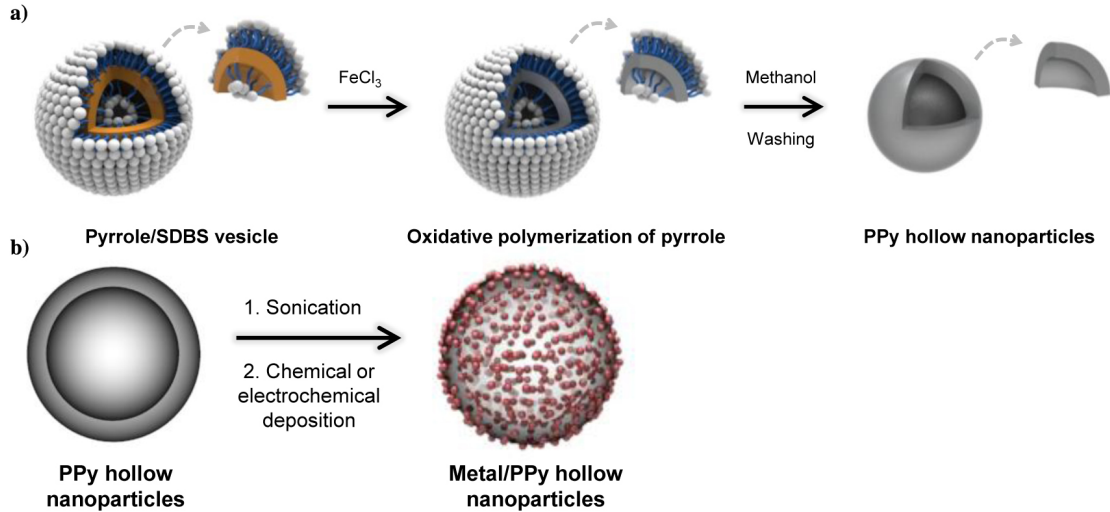


그림 7. (a) 내부 공동을 갖는 폴리피롤 나노입자의 제조 과정. (b) 해당 나노입자의 내/외부에 전이금속산화물을 증착을 통한 하이브리드 나노구조체 제조 과정.²⁰ Reproduced with permission of *Sci. Rep.* Copyright (2015) Nature Publishing Group.

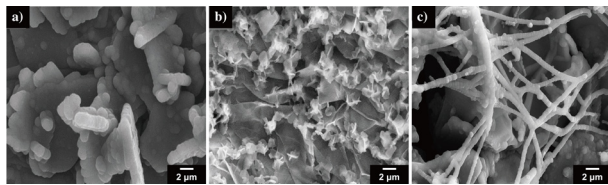


그림 8. (a) PPy, (b) V₂O₅, 및 (c) VPy-3의 SEM 이미지.²¹ Reproduced with permission of *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Copyright (2014) American Chemical Society.

전이금속산화물 중의 하나이다. 그림 8에서는 vanadium oxide와 피롤 단량체를 동시에 전기중합 및 전착하여 얻어진 나노구조체에 대한 정보를 제공한다. V₂O₅는 음전위에서 전기활성(electroactivity)을 보여주기 때문에 2.0 V로 작동 전압이 높고, 전기화학 커패시터에서 음극소재로 사용이 가능하다. 특히 vanadium은 산화되면서 여러 개의 안정한 산화 상태를 갖기 때문에 에너지 저장 분야에서 많은 관심을 받고 있다. Vanadium 전구체로는 vanadyl sulfate가 사용되었고, 피롤 단량체와 함께 carbon cloth 상에 전착되었다. Vanadyl sulfate와 피롤 단량체의 몰비가 3:1일 때 가장 좋은 성능의 전극 물질(VPy-3)을 얻을 수 있었고, 넓은 표면적에 걸쳐 전해질과의 효율적인 접촉을 통해 412 F g⁻¹의 높은 커패시턴스를 제공하였다.²¹

다음으로 cobalt oxide는 높은 전기활성과 용이한 제조방법으로 인해 pseudocapacitive 전극 물질로 매우 적합한 물질이다. 그림 9에서는 nickel foam 상에 제조된 정렬된 3차원적 cobalt monoxide (CoO)@PPy 하이브리드 나노와이어 어레이(array) 이미지를 보여준다. 이 구조체는 CoO nanowire와 전도성 폴리피롤의 결합에 의한 시너지 효과로 2,223 F g⁻¹의 높은 커패시턴스와 우수한 충방전 안정성을 나타내었다. 3차원적 기공이 있는 nickel foam과 메조다공성(mesoporous)

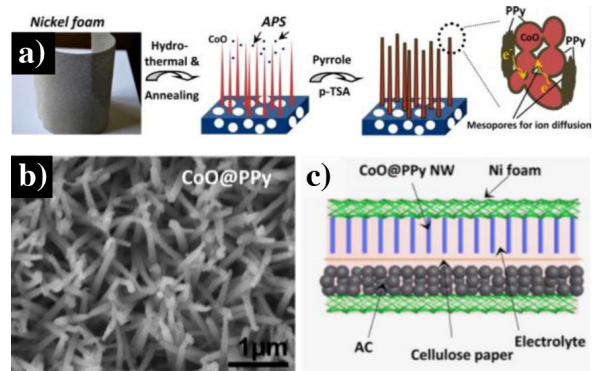


그림 9. (a) 3차원 CoO@PPy 하이브리드 나노와이어 전극제에 대한 모식도. (b) 3차원 하이브리드 나노와이어 전극의 SEM 이미지. (c) 해당 구조체를 이용한 비대칭 supercapacitor에 대한 모식도.²² Reproduced with permission of *Nano Lett.*, Copyright (2013) American Chemical Society.

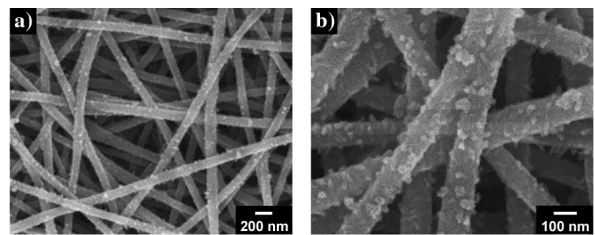


그림 10. MnO₂나노충이 코팅된 PEDOT 나노튜브: (a) 저배율과 (b) 고배율의 SEM 이미지.²³ Reproduced with permission of *RSC Adv.*, Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry.

나노와이어 구조는 이온 확산을 촉진하는 통로로 작용하여 충전속도를 증가시킨다.²² 이러한 독특한 3차원적 하이브리드 구조는 전극소재로서 높은 에너지 및 출력 밀도, 그리고 장시간 충방전 안정성까지 가능하게 함으로써 고성능 에너지 저장장치용 전극 물질로서의 높은 가능성을 제시한다.

그림 10에서는 PEDOT 나노튜브 표면에 나노막대가 성장한 형태의 구조체에 MnO_2 가 추가로 코팅된 전극 물질 이미지를 보여준다. MnO_2 로 인해 PEDOT의 oxidation level이 증가하고, 표면적 증가 및 전해질에서 전하 이동이 보다 효율적으로 이뤄진다.²³ 이와 같이, 전이금속산화물과 전도성 고분자로 제조된 하이브리드 나노구조체는 단일 물질에 비해 보다 증가된 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다. 이는 일반적으로 높은 커패시턴스 값을 갖는 전이금속산화물의 낮은 전도도를 전도성 고분자가 보완해주기 때문이다.

2.4 탄소-전도성 고분자 하이브리드 나노구조체

앞에서 언급한 바와 같이, pseudocapacitive 전극 물질은 레독스 반응을 바탕으로 높은 커패시턴스를 갖기 때문에 활발한 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 이와 같은 전극 물질들은 충방전이 장기간 지속됨에 따라 구조적 붕괴가 일어나고

이 때문에 커패시턴스 및 쿨롱 효율 등이 급격히 감소하게 된다.

탄소 소재는 높은 비표면적, 우수한 전기 전도성, 화학적/구조적 안정성 때문에 학계에서의 폭넓은 연구뿐만 아니라 관련 산업 분야에서 다양하게 응용되고 있다. 전극 물질 분야에서도 탄소 소재는 많은 주목을 받고 있다. 탄소 소재 전극은 전도성 고분자나 전이금속산화물과는 달리 EDLC 메커니즘에 따라 소재 표면에 전자를 흡착하여 저장한다.^{24,25} 대표적으로 많이 사용되는 탄소 소재는 활성탄(activated carbon), 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 그래핀(graphene)이 있다.²⁶

CNT는 뛰어난 전기적, 광학적, 그리고 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 그래핀과 더불어 다양한 연구가 이루어지고 있다.²⁷ 그림 11은 CNT를 이용하여 전도성 고분자 전극 물질의 장기간 충방전 안정성을 향상시킨 연구 사례를 보여준다. CNT 스펀지가 지지체가 되어 pseudocapacitive 성질을 갖는 전도성 고분자가 그 위에 적층되어 있는 구조이다. CNT에 두 개의 다른 전도성 고분자, 폴리아닐린과 폴리피롤이 피복처럼 덮고 있는 이러한 하이브리드 소재는 전기화학적으로 중요한 구조적 특징을 보여준다. 즉, 전도성 고분자로 구성된 두 개의 층은 CNT와의 시너지효과로 인해 1,000회 이상의 충방전 테스트를 진행해도 높은 커패시턴스를 유지하였다. 이 실험에서는 두 가지 형태의 이중 적층 구조, CNT를 기준으로 폴리아닐린/폴리피롤, 폴리피롤/폴리아닐린을 만들고 비교 실험을 진행하였다. 두 구조를 비교해본 결과, CNT 상에 폴리아닐린/폴리피롤이 적층된 구조는 충방전 안정성이 상대적으로 높았고, 커패시턴스는 폴리피롤/폴리아닐린이 적층된 CNT가 약 100 F g^{-1} 더 높은 값을 보였다. 결론적으로 두 구조체 모두 향상된 충방전 안정성을 나타내었다.²⁸ 이러한 접근 방법을 통해 기존 pseudocapacitive 물질의 단점인 낮은 충방전 안정성을 극복하는 동시에 다른 성능치들은 유지 또는 보다 향상시키기 위한 노력들이 꾸준히 이뤄지고 있다.

또 다른 중요 탄소 소재로 그래핀은 최근 10년 동안 연구

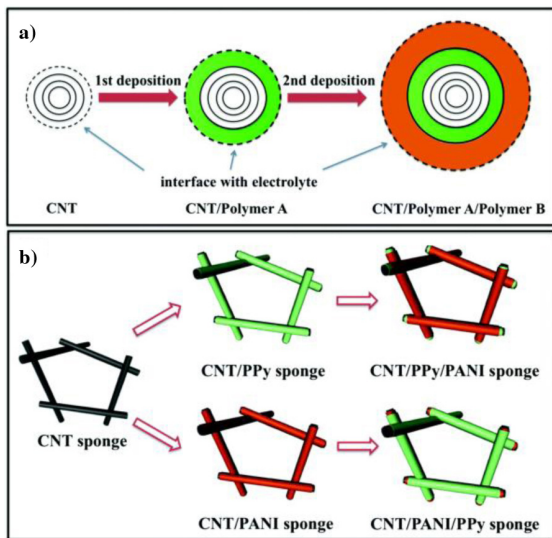


그림 11. (a) 2단계 전기적 적층 반응을 통해 얻어진 CNT/고분자 A/고분자 B의 제조 과정(점선은 각 단계에서 전해질의 계면을 의미). (b) 3차원 기공 구조의 CNT 스펀지와 이중 적층 구조의 전도성 고분자 피복(CNT/PPy/PANI와 CNT/PANI/PPy)을 갖는 복합체 스펀지 제조 과정.²⁸ Reproduced with permission of *Nanoscale*, Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry.

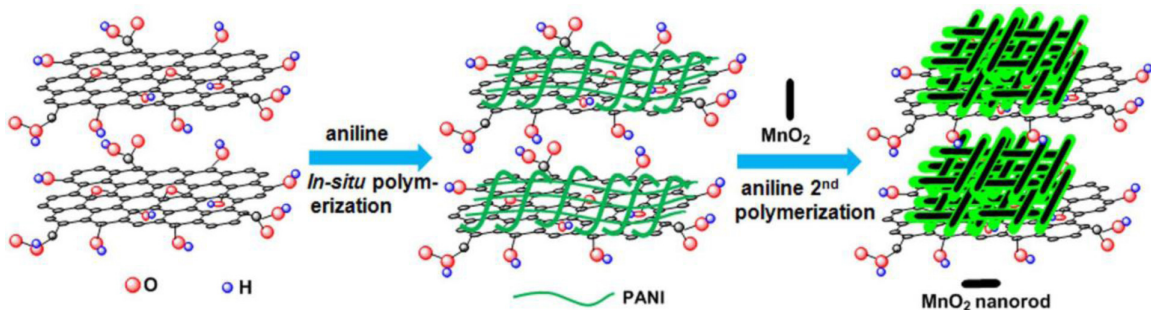


그림 12. GOPML나노복합체: 아닐린 단량체를 그래핀 산화물 상에 in-situ 중합한 후, 추가적인 2차 아닐린 중합 과정에서 초음파 처리와 자가조립을 통해 MnO_2 나노막대를 도입하는 과정을 묘사하는 모식도.³⁰ Reproduced with permission of *Sci. Rep.*, Copyright (2014) Nature Publishing Group.

분야에서 가장 주목 받은 소재 중의 하나이다. 이들은 sp^2 혼성 탄소 원자들로 구성된 2차원적 평면 구조의 특성과, 높은 전자 이동성, 그리고 사실상 모든 구성원자들이 표면에 해당하는 높은 비표면적으로 인해 다양한 응용분야의 유망 후보 물질로 꾸준한 연구가 진행되어 왔다.²⁹ 벌크 상태의 그래파이트(graphite)로부터 그래핀을 얻는 방법은 크게 화학적, 물리적 방법으로 구분 가능하다. 화학적 방법은 산화제를 이용하여 그래핀 내부에 극성 작용기가 도입된 그래핀 산화물(graphene oxide, GO) 형태를 제조한다. 그래핀은 본질적으로 소수성(hydrophobic)이지만 GO는 도입된 에폭시기(epoxy group)와 하이드록실기로 인해 친수성(hydrophilic)을 나타내고 쉽게 물 분산이 가능하다. 용액 분산이 가능한 GO는 그래핀에 비해 뛰어난 가공성을 나타낸다. 그러나 sp^2 혼성 구조의 파괴로 인해 전기적 물성이 심각하게 저하된다는 치명적인 단점을 안고 있다. 그림 12는 GO, 전도성 고분자 및 전이금속산화물 세가지로 구성된 삼원계 나노복합재료를 제조하고, 이것의 전기화학 커패시터 전극 물질로서의 성능을 조사한 연구결과를 보여준다. 그래핀의 표면 기능기로 인해 감소된 전기적 물성은 전도성 고분자로 보완해주었다. 그리고 MnO_2 나노막대를 용액상태로 분산되어 있는 PANI/exfoliated GO에 삽입하여 3차원적 나노구조체(GOPM)를 제조하였다. 여기서 폴리아닐린 층은 삽입되는 MnO_2 나노막대의 지지체 역할을 통해, GO 시트(sheet)와 MnO_2 나노막대 사이의 뭉침(aggregation)을 차단하며, 동시에 GO와 MnO_2 사이의 전하 이동과 충방전 안정성을 향상시켜준다. 이러한 삼원계 나노복합재료 구조체는 GO- MnO_2 와 GO-PANI 보다 월등한 전기화학적 성능을 나타내었다. 최대 512 F g^{-1} 의 커패시턴스, 그리고 5,100회 충방전 후에도 초기 커패시턴스의 97%를 유지할 정도로 안정성 역시 우수하였다.³⁰

이와 유사한 구조로 MnO_2 나노막대 대신 CNF를 사용한 연구 또한 좋은 결과를 나타내었다(그림 13). CNF는 1차원

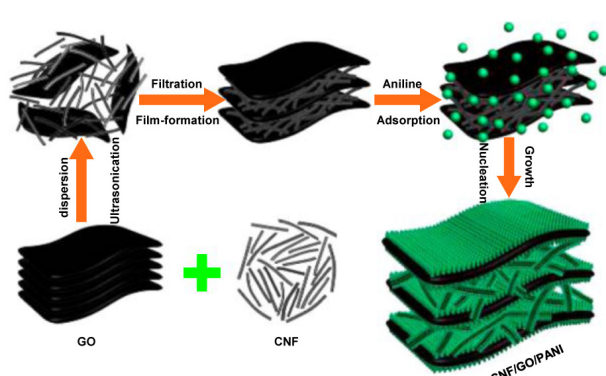


그림 13. PANI/CNF/GO 필름의 형성 메커니즘에 관한 모식도.³¹ Reproduced with permission of ACS Appl. Mater. Interfaces. Copyright (2014) American Chemical Society.

물질로 CNT와 비교했을 때, 전기적, 구조적 성질은 비슷하지만 CNT에 비해 가격이 저렴하다. 2차원 평면 구조의 그래핀 시트 사이에 1차원 탄소 소재 층간 삽입한 후, 아닐린 단량체를 그 위에 중합하여 PANI/CNF/GO로 구성된 3차원 계층적 나노구조체를 제조하였다.³¹ 여기서 CNF는 GO 간 뭉침(re-stacking)을 방지하고, 층간 기공을 형성하게 함으로써 유효 표면적을 향상시킨다. 결과적으로 내부 활물질 부위에 전해질 이온들이 잘 확산될 수 있는 구조적 장점을 가지고 있고, 유연하고 가벼운 물질인 탄소 소재 및 전도성 고분자를 이용하였기 때문에 에너지 저장장치의 폼팩터 변화, 성능향상 및 경량화를 가능하게 한다.

이와 같이 GO는 다양한 종류의 물질과 결합되어 기능성 하이브리드 또는 복합체 전극 물질로 제조되었다. 그럼에도 불구하고, 그래핀 대비 GO의 빈약한 전기적 물성은 그래핀의 고유 장점을 극대화하기에는 한계를 갖게 한다. 물론 이를 해결하기 위해 GO의 화학적 환원을 통해 손상된 sp^2 혼성 구조가 어느 정도 재생된 소위 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)을 제조할 수 있다.³² 그러나 화학적 환원만으로는 sp^2 혼성 구조를 완전히 복구하는 데 한계가 있고, 이 때문에 여전히 그래핀에 비해 상대적으로 빈약한 전기적 물성을 나타낸다.

화학적 환원 이외에도 전기화학적 방식을 이용해 GO를 RGO로 전환시킬 수 있다. 그림 14는 전기화학적 환원된 그래핀이 코팅된 폴리아닐린 나노캡슐 전극 물질을 보여준다. Sacrificial solid template로써 폴리스티렌 입자를 이용하여 내부 공동을 지닌 폴리아닐린 나노입자를 제조하였고, 폴리아닐린은 emeraldine salt form으로 양전하를 띄고, 동시에 GO 표면은 음전하를 갖고 있어, 폴리아닐린 나노캡슐 표면에 GO 시트가 감싸는 형태의 구조체를 얻었을 수 있었다. 다음 단계에서 전기화학적 환원을 진행하였고, 이를 통해 표면 GO를 RGO로 변환시켰다. 이 나노구조체는 전해질

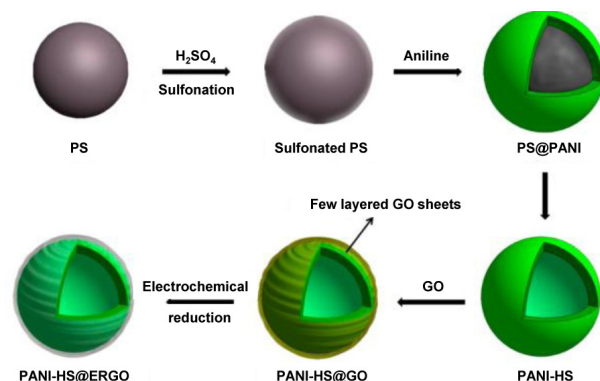


그림 14. PANI-HS@ERGO(PANI-Hollow Sphere@Electrochemically Reduced GO) 하이브리드의 제조 방법(PS: 폴리스티렌).³³ Reproduced with permission of ACS Appl. Mater. Interfaces. Copyright (2013) American Chemical Society.

출입이 유리한 기공 구조 때문에 높은 비표면적, 효과적인 이온 전달 등의 장점을 갖고, 그래핀과 상호작용으로 인해 커패시턴스와 에너지 밀도가 향상되었다. 또한 500회 이상의 충방전 후에도 초기 대비 90%의 성능을 유지하였다.³³

RGO와 같이 화학 반응이 매개가 된 top-down approach는 sp^2 혼성 구조의 파괴에 의해 저하된 물성으로 인해 응용에 있어서 많은 한계점을 드러낸다. 많은 연구자들은 여전히 구조적 손상 없이 그래핀 고유의 성능을 최대한 활용하기 위한 노력을 꾸준히 진행 중이다. 그림 15는 폴리아닐린 용액 상에서 그래파이트로부터 그래핀을 물리적으로 박리함으로써 그래핀 층 사이사이에 폴리아닐린이 삽입된 형태의 적층 구조를 제조하였다. 초기 분산 용매로는 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)가 사용(GPMN-N)되었고, 추가적으로 용매를 물로 치환(GPMN-W)함으로써 그래핀 층 사이에서 폴리아닐린 사슬구조의 변화를 유도하였다. 원자탐침현미경 및 라만 분광법 분석을 통해 2~5 층을 갖는 그래핀이 큰 구조적 결함(defect) 없이 박리되었다는 것을 확인하였고, 삽입된 폴리아닐린의 함량이 증가함에 따라 커패시턴스가 증가하는 것을

관찰할 수 있었다. 또한 흥미롭게도 분산 용매에 따라 전기화학적 특성은 크게 바뀌었다. 구체적으로 폴리아닐린은 소수성으로 NMP와 같은 유기 용매 상에서는 고분자 사슬이 잘 펼쳐져 있는 상태인데 반해, 수용액 상에서는 사슬이 뭉치게 되고, 그래핀 층과 층 사이에서 이와 같은 고분자 사슬 형태의 변형은 결과적으로 큰 물성 변화를 유도한 것으로 판단되었다. 최적의 폴리아닐린 함량에서, 물에서 제조된 폴리아닐린/그래핀 전극은 최대 390 F g^{-1} 의 커패시턴스를 나타낸 반면, NMP 상에서 제조된 전극은 불과 약 250 F g^{-1} 의 상대적으로 작은 커패시턴스 측정치를 드러냈다.³⁴

그림 16에서는 전도성 고분자 나노입자를 그래파이트에 물리적으로 층간 삽입함으로써 결과적으로 전도성 고분자 나노입자가 그래핀 층 사이에 삽입된 형태의 3차원적 전극 물질을 성공적으로 제조한 연구결과를 보여준다. 균일한 크기의 직경 60 nm와 100 nm의 폴리피롤 나노입자가 다양한 함량에서 그래핀 층과 층 사이에 삽입되었다. 전극 성능은 나노입자 크기가 작고, 함량이 많을 때 최대치를 보였다. 상대적으로 작은 60 nm 직경의 폴리피롤 나노입자가 PPY/graphite

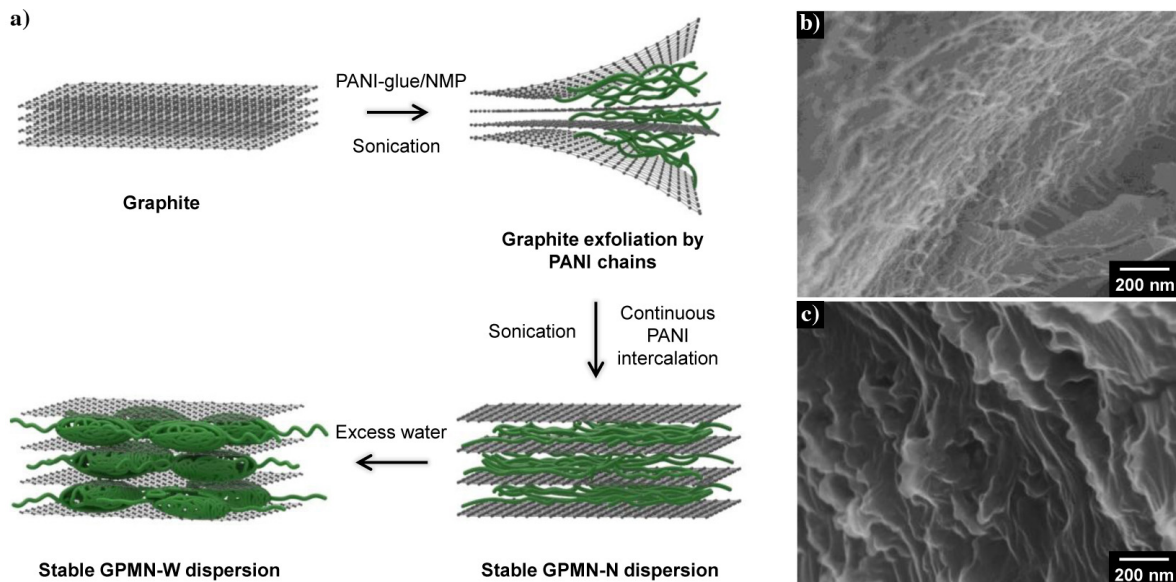


그림 15. (a) 그래파이트와 폴리아닐린 용액 상에서 물리적 박리를 통한 나노하이브리드 복합체 제조 방법. (b) NMP와 (c) 물을 분산 매체로 이용하여 최종적으로 얻어진 그래핀/폴리아닐린 나노구조체의 SEM 이미지.³⁴ Reproduced with permission of *Adv. Mater. Interfaces*, Copyright (2015) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

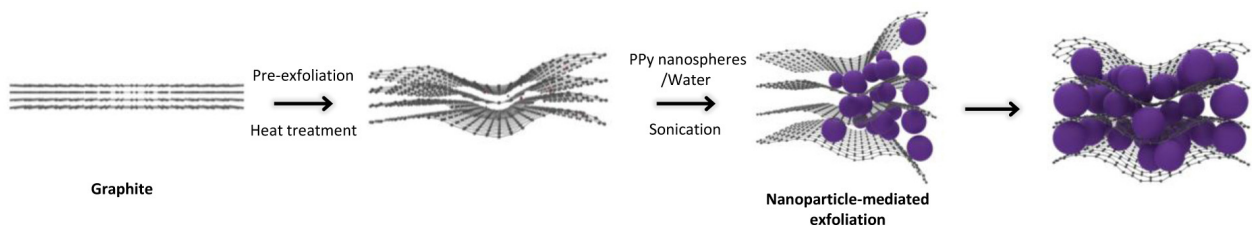


그림 16. 폴리피롤 나노입자를 그래파이트 층간 삽입 물질로 이용한 3차원 그래핀/전도성 고분자 나노하이브리드 제조 방법.³⁵ Reproduced with permission of *Sci. Rep.*, Copyright (2016) Nature Publishing Group.

무게비율로 8:1인 경우에, 최적의 산화/환원 활성도, 전하 이동 저항 및 커패시턴스를 보여주었다. 이 때 커패시턴스는 662 F g^{-1} 으로 매우 높은 값을 나타내었다.³⁵

이와 같이, 전도성 고분자 또는 전도성 고분자 나노구조체가 매개가 되어 직접적으로 그래파이트를 물리적으로 박리시키게 되면, 심각한 구조적 결함이 없는 그래핀을 용이하게 수득할 수 있으며, 층간 삽입된 전도성 고분자 또한 pseudocapacitive 전

극 물질에 해당하기 때문에 신규 고성능 나노구조체 전극 물질 제조의 새로운 가능성을 제시한 것으로 판단된다.

2.5 플렉서블 전고체(All-Solid-State) 디바이스

최근 플렉서블, 웨어러블 에너지 저장 장치에 대한 관심이 증가하고 있다. 이와 같은 디바이스에서는 액체 전해질을 사용할 경우, 유출의 염려 때문에 일반적으로 고체 전해질이 사

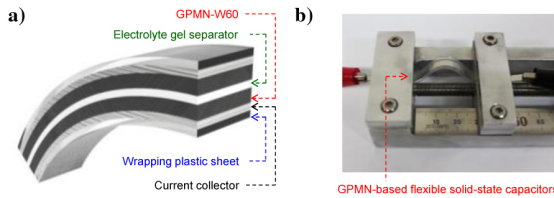


그림 17. (a) 그래핀/폴리아닐린 나노하이브리드 복합체를 전극으로 이용한 플렉서블 전고체 셀 모식도, (b) 물리적 변형 하에서 커패시터 성능 측정을 보여주는 대표적인 사진.³⁴ Reproduced with permission of *Adv. Mater. Interfaces*, Copyright (2015) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

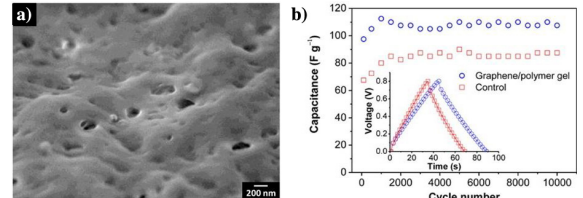


그림 18. 그래핀/폴리비닐알콜 겔: (a) 대표적인 SEM 이미지, (b) 정전류 충방전 곡선과 장시간 충방전 성능의 변화 (전류밀도 0.5 A g^{-1}).³⁶ Reproduced with permission of *Macromolecules*, Copyright (2015) American Chemical Society.

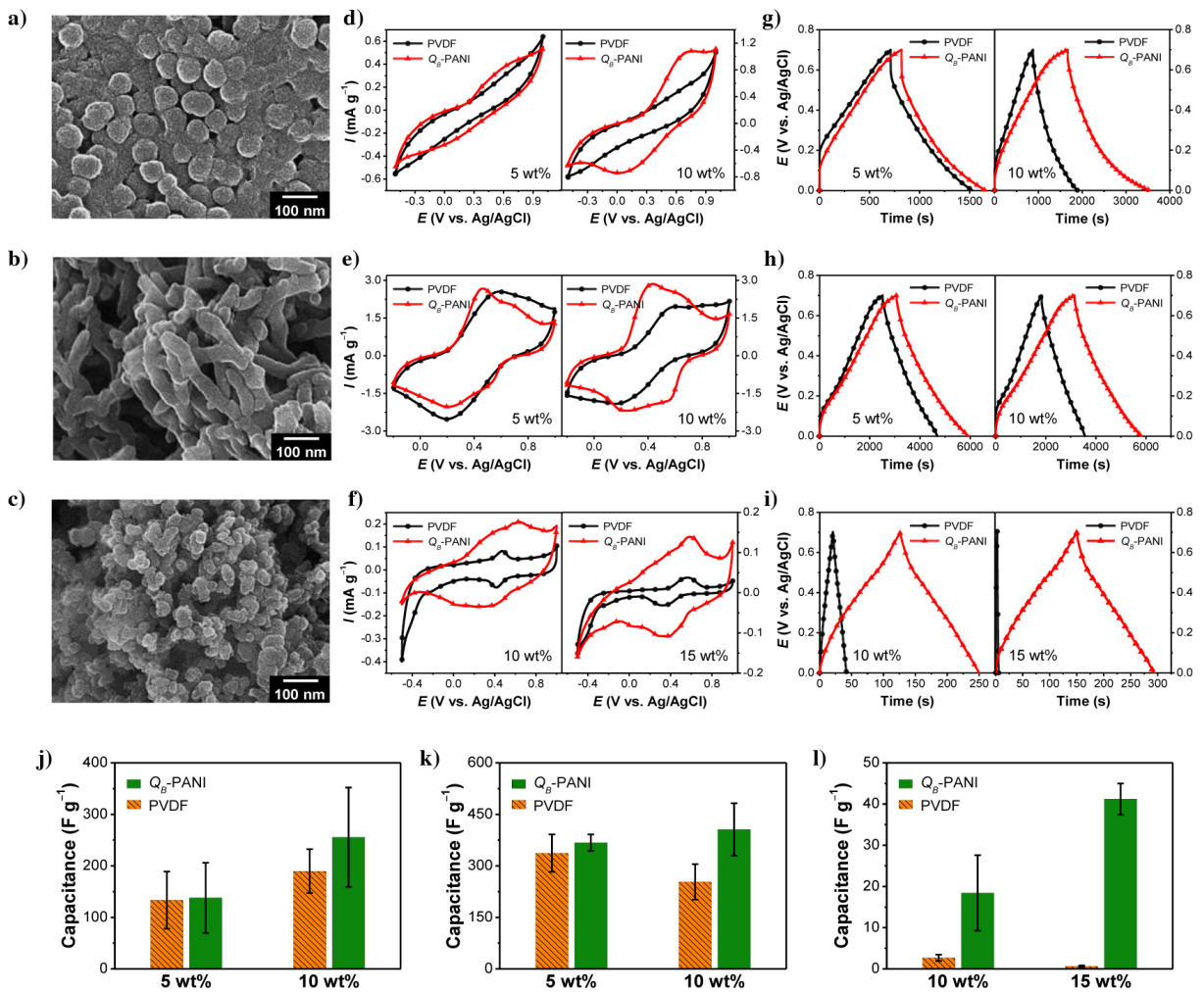


그림 19. PANI 바인더를 이용해 제작된 (a) 폴리피롤 나노입자, (b) 폴리아닐린 나노섬유, 및 (c) 카본블랙 전극의 SEM 이미지. 해당 전극들 (d,e,f) 순환전압 전류법과 (g,h,i) 정전류 충방전 측정을 통해 분석하였고, (j,k,l) 히스토그램 상에 바인더 종류에 따른 커패시턴스를 요약 정리하였다.³⁷ Reproduced with permission of *RSC Adv.*, Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry.

용된다. 그림 17은 전극 물질로 그래핀/폴리아닐린 나노복합체를 이용해 제작한 플렉서블 전고체 셀(cell)이다.³⁴ 해당 커패시터 셀은 대칭(symmetric) 또는 비대칭적(asymmetric) 전극 2개, 겔(gel) 형태의 분리막으로 구성된다. 전해질이 분리막에 포함되어 있는 형태로 앞에서 언급한 전해질의 유출을 방지할 수 있다. 또, 이 나노복합체는 bending 하에서도 안정된 성능을 보여줌으로써 플렉서블, 웨어러블 셀에 충분히 응용 가능하다는 점을 확인시켜주었다.

겔 형태의 전해질 분리막에 대한 연구는 활발하게 진행되어 왔다. 대표적인 사례로 수용성 고분자인 폴리비닐알콜을 소수성 벤젠 체인으로 개질한 후, 수용액 상에서 그래핀에 대한 일종의 분산제로 활용하였다. 수득된 그래핀/폴리비닐알콜 용액은 간단한 가교 반응을 통해서 겔로 변환되었고, 이를 이용해 겔 전해질을 제조할 수 있었다(그림 18). 겔 내부에 존재하는 그래핀은 기계적 물성 향상은 물론, 이온 전도도 향상 등을 통해 장기간 충방전 안정성 향상에 기여하였다.³⁶

또한, 전극 제조에 있어서, 특히 나노물질의 경우, 일반적으로 바인더를 사용하여 전극 물질을 집전체에 고정시킨다. 대표적으로 폴리비닐리딘 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)과 같은 고분자들이 바인더로 널리 사용된다. 그러나 불행히도 이와 같은 고분자들은 절연체이기 때문에 전극의 성능 저하를 유발한다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 대부분의 경우 전도성 첨가제를 별도로 사용해서 전극의 전기적 특성을 유지시키기 위해 노력한다. 그림 19에서는 폴리아닐린에 삼원계 도판트로 3가지 유기 첨가제를 사용함으로써, 전기 전도성뿐만 아니라 접착성을 갖는 일종의 전도성 바인더 개발과 관련된 연구를 요약해서 보여준다. 해당 폴리아닐린 바인더는 설퍼네이트(sulfonate)와 하이드록실기와 같은 작용기를 포함하고 있어서 이온 이동을 원활하게 하며, 첨가제의 극성 작용기는 수소결합과 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 인해 극성 표면에 대한 접착성을 제공하고, 대체된 알킬기 사슬은 반데르발스 상호작용으로 인해 비극성 표면에 대한 접착성을 제공한다.³⁷ 이와 같은 폴리아닐린 바인더는 pseudocapacitance를 갖는 물질 이면서 동시에 접착성을 제공한다는 큰 장점을 갖고 있다.

3. 결론

본 총설에서는 나노스케일의 전도성 고분자 기반 전극 물질에 대한 최근 연구동향에 대해 알아보았다. 전도성 고분자는 경제적이고 전기 전도성이 우수하기 때문에 전극 물질 응용에 매우 적합한 소재이다. 나노스케일에서 전도성 고분자의 크기 및 형태 제어는 기존 물질에 비해 보다 효율적인 산화/환원 반응, 장시간 사용 안정성 및 증가된 커패시턴스 등

의 성능 향상에 대한 가능성을 꾸준히 제공해왔다. 전이금속 산화물이나 탄소 소재 등과 같은 기능성 소재들과의 결합을 통해 고성능 하이브리드 전극 소재 개발을 위한 다양한 연구들도 함께 진행되어 왔다.

이와 같은 노력들의 산물로 가까운 시일 안에 배터리의 성능에 버금가는 전기화학 커패시터 개발 등의 가시적인 성과를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 디바이스 폼팩터 또한 플렉서블/웨어러블 에너지 저장장치를 바탕으로 주목할만한 변화가 가능할 것으로 예측된다. 나아가 이와 같은 신규 전극 물질들은 에너지 저장 장치뿐만 아니라 촉매, 센서 등의 다양한 응용분야에 접목 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, *Energy Sci. Eng.*, **3**, 2 (2015).
2. L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, and Y. Shi, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 2636 (2010).
3. C. Li, H. Bai, and G. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2397 (2009).
4. O. S. Kwon, S. J. Park, J. S. Lee, E. Park, T. Kim, H.-W. Park, S. A. You, H. Yoon, and J. Jang, *Nano Lett.*, **12**, 2797 (2012).
5. J. Janata and M. Josowicz, *Nat. Mater.*, **2**, 19 (2003).
6. M. Chang, T. Kim, H.-W. Park, M. Kang, E. Reichmanis, and H. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4357 (2012).
7. W. E. Jones Jr., J. Chiguma, E. Johnson, A. Pachamuthu, and D. Santos, *Materials*, **3**, 1478 (2010).
8. H. Choi and H. Yoon, *Nanomaterials*, **5**, 906 (2015).
9. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
10. H. Yoon, *Nanomaterials*, **3**, 524 (2013).
11. D. N. Nguyen and H. Yoon, *Polymers*, **8**, 118, (2016).
12. H.-W. Park, T. Kim, J. Huh, M. Kang, J. E. Lee, and H. Yoon, *ASC Nano*, **6**, 7624 (2012).
13. O. S. Kwon, S. J. Park, H.-W. Park, T. Kim, M. Kang, J. Jang, and H. Yoon, *Chem. Mater.*, **24**, 4088 (2012).
14. J. E. Lee, H. W. Shim, O. S. Kwon, Y.-I. Huh, and H. Yoon, *Analyst*, **139**, 4466 (2014).
15. J. E. Lee, Y. Lee, K.-J. Ahn, J. Huh, H. W. Shim, G. Sampath, W. B. Im, Y.-I. Huh, and H. Yoon, *Sci. Rep.*, **5**, 8420 (2015).
16. Y. Shi, L. Pan, B. Liu, Y. Wang, Y. Cui, Z. Bao, and G. Yu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6086 (2014).
17. Q. Lu, J. G. Chen, and J. Q. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1882 (2013).
18. Y. Wang, J. Guo, T. Wang, J. Shao, D. Wang, and Y.-W. Yang, *Nanomaterials*, **5**, 1667 (2015).
19. Jaidev, R. I. Jafri, A. K. Mishra, and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17601 (2011).
20. K.-J. Ahn, Y. Lee, H. Choi, M.-S. Kim, K. Im, S. Noh, and

- H. Yoon, *Sci. Rep.*, **5**, 14097 (2015).
21. M.-H. Bai, L.-J. Bian, Y. Song, and X.-X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 12656 (2014).
22. C. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, and J. Liu, *Nano Lett.*, **13**, 2078 (2013).
23. J. E. Lee, S. J. Park, O. S. Kwon, H. W. Shim, J. Jang, and H. Yoon, *RSC Adv.*, **4**, 37529 (2014).
24. B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).
25. M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. d. Monte, J. H. Clark, and M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 250 (2015).
26. W. Gu and G. Yushin, *WIREs Energy Environ*, **3**, 424 (2014).
27. Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, and F. Wei, *Small*, **9**, 1237 (2013).
28. W. Zhao, S. Wang, C. Wang, S. Wu, W. Xu, M. Zou, A. Ouyang, A. Cao, and Y. Li, *Nanoscale*, **8**, 626 (2016).
29. W. Ren and H.-M. Cheng, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 726 (2014).
30. G. Han, Y. Liu, L. Zhang, E. Kan, S. Zhang, J. Tang, and W. Tang, *Sci. Rep.*, **4**, 4824 (2014).
31. D. Xu, Q. Xu, K. Wang, J. Chen, and Z. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 200 (2014).
32. O. S. Kwon, T. Kim, J. S. Lee, S. J. Park, H.-W. Park, M. Kang, J. E. Lee, J. Jang, and H. Yoon, *Small*, **9**, 248 (2013).
33. W. Fan, C. Zhang, W. W. Tjiu, K. P. Pramoda, C. He, and T. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3382 (2013).
34. H. Choi, K.-J. Ahn, Y. Lee, S. Noh, and H. Yoon, *Adv. Mater. Interfaces*, **2**, 1500117 (2015).
35. Y. Lee, H. Choi, M.-S. Kim, S. Noh, K.-J. Ahn, K. Im, O. S. Kwon, and H. Yoon, *Sci. Rep.*, **6**, 19761 (2016).
36. H. W. Shim, K.-J. Ahn, K. Im, S. Noh, M.-S. Kim, Y. Lee, H. Choi, and H. Yoon, *Macromolecules*, **48**, 6628 (2015).
37. M. Kang, J. E. Lee, H. W. Shim, M. S. Jeong, W. B. Im, and H. Yoon, *RSC Adv.*, **4**, 27939 (2014).